Beiträge zur Kenntnis der Oximidoverbindungen.

Inaugural-Dissertation

der

Hohen philosophischen Fakultät

der

Universität Leipzig

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt von

Hans Netscher

aus **Mannheim.**

ACHAT
SCHENKUNG
MUSL.

Weida i. Th.
Druck von Thomas & Hubert
Spezialdruckerei für Dissertationen
1906.

Angenommen von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Sektion auf Grund der Gutachten der Herren

Beckmann und Hantzsch.

Leipzig, den 12. Dezember 1906.

Der Procancellar.
Des Coudres.

Meinem Vater.

Die vorliegende Arbeit wurde im Laboratorium für angewandte Chemie der Universität Leipzig ausgeführt. Meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Geheimrat Professor Dr. E. Beckmann,

erlaube ich mir an dieser Stelle für das mir jederzeit bewiesene Wohlwollen meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Herrn Privatdozent Dr. C. Beck

und

Herrn Dr. J. Scheiber

bin ich für das meiner Arbeit entgegengebrachte Interesse zu großem Dank verpflichtet.

Inhaltsverzeichnis.

Seite

Einleitung 9
1. Versuche mit salzsaurem Hydroxylamin 21
2. Versuche mit salzsaurem Phenylhydroxylamin 22
3. Versuche mit salzsaurem Methylhydroxylamin 24
Verhalten gegen
a) Aldehyde 24
b) Ketone 33
c) Phenylisocyanat und Benzoylchlorid 35
4. Verhalten des Benzaldoximstickstoffmethyläthers gegen Jodwasserstoff und Jod 38
Zusammenfassung 51

Einleitung.

Das vielfach analoge Verhalten von Aldehyden und Ketonen veranlaßte E. Beckmann, Umlagerungsversuche, die er an Ketoximen mittelst Schwefelsäure vornahm, auch auf die Aldoxime auszudehnen. Die Ketoxime wurden durch die Schwefelsäure in Säureamide übergeführt, und es lag die Vermutung nahe, aus den Aldoximen ebenfalls die isomeren Säureamide zu erhalten. Der Verlauf der Reaktion entsprach aber nicht der Erwartung, sondern Beckmann erhielt bei der Einwirkung von Eisschwefelsäure auf Benzaldoxim, anstatt des Benzamids oder auch des Formanilids, einen weißen, leicht zerfließlichen Körper, der bei 124° schmolz.[1]) Die Untersuchung[2]) und die Analyse ergaben, daß Beckmann in diesem Körper ein Isomeres des α-Oxims entdeckt hatte, welches er Isobenzaldoxim oder β-Benzaldoxim nannte. Diese Darstellungsweise war aber wegen der leichten Rückbildung des Ausgangsmaterials für die Verarbeitung größerer Mengen wenig geeignet. Erst die Beobachtung, daß auch bei Überführung des α-Oxims in das Chlorhydrat eine Umwandlung in die β-Verbindung erfolgte, ermöglichte eine rationelle Darstellung. Es war nur nötig, in die ätherische Lösung des α-Oxims gasförmige Salzsäure einzuleiten, um das β-Oxim als Chlorhydrat abzuscheiden.[3]) Beim Zersetzen des Niederschlags mit Sodalösung wurde reines β-Oxim gewonnen. Bereits Petraczek[4]) hatte das Oxim mit gasförmiger Salzsäure

[1]) B. **20,** 1509 (1887).
[2]) B. **20,** 2766 (1887); B. **21,** 1163 (1888).
[3]) B. **22,** 432 (1889); B. **23,** 1685 (1890).
[4]) B. **16,** 823 (1883).

behandelt und den so erhaltenen Körper auch als dessen Chlorhydrat erkannt, jedoch ohne die dabei stattgefundene Umlagerung bemerkt zu haben. Wenig später fanden Behrend und König[1]) die Darstellung des β-Benzaldoxims aus dem Bisnitrosylbenzyl mittelst Natronlauge. In neuerer Zeit entdeckten schließlich Scholl und Ziegler[2]) ein Verfahren zur direkten Aldoximierung der Kohlenwasserstoffe unter Verwendung von Knallquecksilber und Aluminiumchlorid. Die Untersuchungen von E. Beckmann und von Goldschmidt haben ergeben, daß die Isomeren der Aldoxime in den meisten Fällen unter denselben Bedingungen entstehen und ebenso unter gleichen Umständen ineinander übergehen.

Eine bedeutende Vereinfachung erfährt die Darstellung der β-Oxime durch ein Verfahren, das Herr Dr. Majert gefunden und uns zur Bearbeitung überlassen hat. Er hatte nämlich die Beobachtung gemacht, daß, wenn man Aldehyde und Ketone in alkoholischer Lösung mit dem salzsauren Hydroxylamin zusammenbringt, beim Stehenlassen das salzsaure Oxim auskristallisierte, und zwar die β-Verbindung. Man brauchte also nur das salzsaure Salz auf die bekannte Weise umzusetzen, um das freie β-Oxim auf direktem Wege ohne Umlagerung zu erhalten. Die Einwirkung des salzsauren Hydroxylamins speziell auf Ketone ist schon früher untersucht worden, wie z. B. von Lothar Meyer,[3]) der das salzsaure Salz mit Benzophenon unter Zusatz von Salzsäure kochte und dabei Salzsäureentwicklung wahrnahm; auch Beckmann[4]) stellte auf diese Weise Ketoxime dar, jedoch ist der Unterschied genau zu beachten, daß beim Kochen freies Oxim entsteht, während beim Stehenlassen der Lösung die salzsaure Verbindung auskristallisiert. Bei verschiedenen Aldehyden wurde die Darstellungsweise von Majert mit Erfolg angewandt, und man erzielte eine fast quantitative Ausbeute an β-Oxim. Es wurde

[1]) A. **263,** 356 (1891).
[2]) B. **32,** 3498 (1899); C. 1900, II, 995.
[3]) B. **16,** 823 (1883).
[4]) B. **19,** 989 (1886).

nun versucht, auch von solchen Aldehyden und Ketonen, deren Oxim bis jetzt nur in einer Form vorkam, nach dieser Vorschrift ein Isomeres zu erhalten. Von aliphatischen und verwandten Aldehyden konnte von Goldschmidt Isomerie bei dem Oenanthaldoxim[1]), dem Furfuraldoxim[2]) und dem Tiophenaldoxim[3]) festgestellt werden, während das Acetaldoxim, nach Dunstan[4]), als ein Gemenge der isomeren Formen zu betrachten ist, was durch Versuche von Diels[5]) auch bestätigt wurde. In Betracht kamen dann noch die orthosubstituierten aromatischen Aldehyde und die asymmetrischen Ketone. Vom Salicylaldehyd, als Vertreter der Aldehyde, erhielt ich aber das schon bekannte Aldoxim. Der Versuch bestätigte somit nur die seitherigen Erfahrungen. Wurde Acetophenon mit salzsaurem Hydroxylamin in alkoholischer Lösung zusammengegeben, so kristallisierte die salzsaure Verbindung des schon bekannten Ketoxims aus. Dieses Resultat, das mit früheren Beobachtungen übereinstimmt, schließt sich auch ganz der Theorie, die Hantzsch[6]) über die asymmetrischen Ketone aufstellt, an. Die Beckmannsche Umlagerung für Ketoxime benutzend, schloß Hantzsch aus den dabei entstehenden Säureamiden auf die Konfiguration der Oxime. Zwei isomere Oxime ergaben zwei verschiedene Säureamide, je nachdem die Oximgruppe mit dem einen oder dem andern Ketonradikal den Platz austauschte, was dann auf Nachbarstellung in der Konfiguration schließen ließ. Von den Oximen, von denen Hantzsch nur ein Amid erhielt, konnte er daher leicht feststellen, ob eine Syn- oder Anti-Verbindung vorlag. Er folgerte aus diesen Versuchen die Theorie, daß die Isomerie von den Radikalen, die mit dem Ketonkohlenstoffatom verbunden sind,

[1]) B. **25,** 2596 (1892).
[2]) B. **25,** 2573 (1892).
[3]) B. **25,** 2588 (1892).
[4]) B. **25,** Ref. 676 (1892); Journ. chem. Soc. **61,** 470—473 (1892); **65,** 209 (1894).
[5]) B. **28,** 3362 (1895).
[6]) B. **24,** 27 (1891).

abhängig ist und schrieb ihnen eine anziehende oder abstoßende Wirkung auf das Oximhydroxyl zu. Vergleicht man eine Anzahl von Ketoximen und ordnet die Radikale nach ihrer anziehenden Wirkung, so erhält man folgende Reihe:

1. $COOH \cdot CH_2$; 2. $COOH \cdot CH_2 \cdot CH_2$; 3. $COOH$; 4. C_6H_5; 5. $C_6H_4 \cdot X_{(m \text{ oder } p)}$; 6. C_6H_5CO; 7. C_6H_4X; 8. C_4H_3S, C_4H_3O; 9. C_nH_{2n+1}; 10. CH_3.

Es zeigt sich also, daß von den in dieser Zusammenstellung berücksichtigten Radikalen der Rest CH_2COOH die Oximhydroxylgruppe am stabilsten in Cis-Stellung hält, während Alkyl in diesem Sinne am schwächsten wirkt. Infolgedessen bilden die Ketone, in denen das Radikal $(COOH)CH_2$ oder CH_3 enthalten ist nur je ein Oxim, während Ketoxime, die die anderen Radikale enthalten, in beiden Formen vorkommen. Das Acetophenon ist also hiernach nur befähigt ein Oxim zu bilden und mein Versuch, der das bekannte Oxim ergab, bestätigte die Theorie.

Bei der Einführung eines Alkyls für den Wasserstoff der Aldoximgruppe konstatierte man unter bestimmten Bedingungen ein sehr verschiedenes Verhalten der α- und β-Oxime. Die Einwirkung von Jodalkyl und Natriumalkoholat auf die alkoholische Lösung eines Oxims führt bei der α-Verbindung hauptsächlich zu Sauerstoffäther neben Stickstoffäther, während bei dem β-Oxim größtenteils Stickstoffäther neben Sauerstoffäther entsteht. Sämtliche Alkylverbindungen der Oxime wurden längere Zeit auf diese Art dargestellt, bis es schließlich gelang, aus den Nitroverbindungen der Alkyle durch gemäßigte Reduktion die alkylierten β-Hydroxylamine zu erhalten. Von nun an war die Darstellung der Stickstoffäther sehr erleichtert, da man nur das betreffende freie β-Alkylhydroxylamin mit dem Aldehyd in alkoholischer Lösung zusammengeben mußte. Beim Verdunsten des Lösungsmittels kristallisierte der reine Stickstoffäther aus. Das Verfahren von Majert wurde nun auch zur

Darstellung N-alkylsubstituierter Oxime benutzt. Ausgehend von dem salzsauren Phenylhydroxylamin wurde dieses mit verschiedenen Aldehyden in alkoholischer Lösung zusammengebracht. Bei Benzaldehyd und Anisaldehyd konnte auch der salzsaure Stickstoffäther zur Umsetzung mit Soda isoliert werden, während bei Cuminaldehyd, wahrscheinlich wegen der leichten Veränderlichkeit der beiden Komponenten, kein gutes Resultat erzielt wurde. Auf jeden Fall ist das Arbeiten mit freiem **Phenyl**hydroxylamin vorzuziehen. Die Stickstoffäther können damit bedeutend leichter hergestellt werden.

Erfolglos waren auch die Versuche der Anlagerung von Phenylhydroxylaminchlorhydrat an Ketone, trotzdem die Versuchsbedingungen vielfache Abänderungen erfuhren. Acetophenon und Benzophenon wurden in den verschiedensten Lösungsmitteln, sowohl mit salzsaurem, als auch mit freiem Phenylhydroxylamin zusammengegeben, später auch noch katalytisch wirkende Basen (Piperidin, Mono- und Diäthylamin) hinzugefügt, jedoch ohne daß man aus der braunen, harzigen Masse, die dabei entstand, einen reinen Körper bekommen hätte. Das Verhalten substituierter Hydroxylamine gegenüber Ketonen ist schon öfters untersucht worden; es wurde aber nur in den wenigsten Fällen ein Resultat erzielt. So berichten Auwers[1]) und Dittrich von einem Kondensationsprodukt, das sie aus β-Benzylhydroxylamin und Benzil erhalten haben. Scheiber[2]) hat mit Aceton und einigen substituierten Hydroxylaminen Kondensationsprodukte erhalten, die jedoch nicht als Stickstoffäther im Sinne der entsprechenden Aldehydverbindungen aufzufassen sind, obgleich der Analyse zufolge ein Molekül Aceton mit einem Molekül Alkylhydroxylamin unter Wasseraustritt reagiert hat. Auch ich erhielt von Aceton und Acetylaceton mit Methylhydroxylamin Additionsprodukte, die jedoch zur Aufklärung über das allgemeine Verhalten von Ketonen gegen substituierte Hydroxylamine nicht in Betracht

[1]) B. **22,** 2007 (1889).
[2]) Inaug.-Dissert. Leipzig 1902.

kommen können. Während Scheiber für seine Acetonkondensationsprodukte Formeln aufstellen konnte, gelang es mir nicht, zu einer endgültigen Entscheidung über die komplizierte Reaktion zu kommen.

Das eben erwähnte Methylhydroxylamin, dessen Darstellung bis jetzt viel Schwierigkeiten bot, wurde uns durch die Liebenswürdigkeit des Herrn Dr. Majert, der uns eine Vorschrift zur Anfertigung überließ, leicht zugänglich. Zum ersten Male wird das salzsaure β-Methylhydroxylamin in der Literatur von M. Dittrich[1]) erwähnt, der in seiner Abhandlung über Äther der Oxime, aufmerksam gemacht durch die Arbeiten von E. Beckmann[2]), die Spaltung des Benzaldoximstickstoffmethyläthers durch Erwärmen mit Salzsäure beschreibt. Die salzsaure Flüssigkeit wurde nach Entfernung des Aldehyds zur Trockene gebracht. Hierbei schieden sich lange, derbe Kristalle ab, die bei 85—90° schmolzen und das Chlorhydrat des gewünschten β-Methylhydroxylamins darstellten. Dieses Salz erwies sich nach Versuchen von Kirpal[3]) als identisch mit dem Körper, den Hoffmann und V. Meyer[4]) durch Reduktion von Nitromethan vermittelst Zinnchlorür oder Zinn und Salzsäure erhielten. Die Anregung zu diesen Reduktionsversuchen war durch eine, längere Zeit unaufgeklärte, Beobachtung von Züblin[5]) gegeben worden. Dieser hatte nämlich bei der Reduktion von Normalnitrobutan zu Butylamin einen Körper erhalten, der Fehlingsche Lösung reduzierte. Er schrieb diese Reduktionswirkung dem Amin zu, was sich aber als falsch herausstellte, da das auf andere Weise aus Butylcyanat erhaltene Normalbutylamin diese Reaktion nicht zeigte. Die naheliegende Vermutung, daß die Reduktionserscheinung der Anwesenheit von Hydroxylamin zuzuschreiben sei, wurde durch Versuche nicht bestätigt. Die Untersuchung wurde dann in

[1]) B. **23,** 3597 (1890).
[2]) B. **22,** 429 (1889).
[3]) B. **25,** 1714 (1892).
[4]) B. **24,** 3529 (1891).
[5]) B. **10,** 2083 (1877).

der Hauptsache mit Nitromethan fortgesetzt, und es stellte sich heraus, daß man bei gemäßigter Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure nach vielen vergeblichen Isolierungsversuchen schließlich das salzsaure β-Methylhydroxylamin erhielt. V. Meyer schloß hieraus mit Recht, und die Versuche von Kirpal[1]) bestätigten die Annahme, daß die aliphatischen Nitrokörper, auf diese Weise reduziert, die betreffenden β-Alkylhydroxylamine lieferten. Eine andere Darstellungsweise dieser substituierten Hydroxylamine wurde von Bamberger[2]) aufgefunden. Bei den Versuchen, aus Nitrobenzol durch Reduktion das Nitrosobenzol zu erhalten, bekam er als Nebenprodukt das Phenylhydroxylamin. Zur selben Zeit war es Wohl[3]) gelungen, bei Reduktionsversuchen mit Nitrobenzol, unabhängig von Bamberger, das Phenylhydroxylamin auf dieselbe Art zu erhalten. Bamberger vereinfachte nach weiteren Versuchen das Verfahren und erhielt das Phenylhydroxylamin in größeren Mengen beim Kochen des Nitrobenzols mit Wasser und Zinkstaub. Ermutigt durch dieses günstige Resultat, nahm er sogleich die Untersuchung der Nitrokörper der Fettreihe in Angriff und erhielt aus Nitromethan, nachdem es kurze Zeit mit Wasser und Zinkstaub gekocht worden war, das β-Methylhydroxylamin. Pierron[4]) schließlich stellte das β-Methylhydroxylamin durch elektrolytische Reduktion von Nitromethan in alkoholischer, schwefelsaurer Lösung bei 18—20° her. Die Darstellungsweise von Majert beruht auf der Reduktion des Nitromethans durch Zinkstaub in der Kälte.

Da ich nun nach dieser Methode imstande war, größere Mengen des salzsauren β-Methylhydroxylamins herzustellen, so konnte ich mich auch eingehend mit seinem Verhalten gegen Aldehyde, Ketone, Phenylcyanat und Benzoylchlorid befassen. Die Eigenschaften des freien Methylhydroxylamins waren die bekannten: es wirkt reduzierend gegenüber

[1]) B. **25,** 1717 (1892).
[2]) B. **27,** 1350 (1894).
[3]) B. **27,** 1432 (1894).
[4]) Bl. **3,** 21, 783.

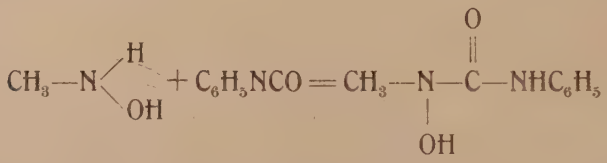
Fehlingscher Lösung im Gegensatz zu dem α-Derivat, löst sich leicht in Wasser und Alkohol, schwerer in Äther, Benzol und Ligroin. Es zerfließt an der Luft und gibt mit Eisenchlorid in alkoholischer Lösung eine Rotfärbung. Mit den Aldehyden bildet das β-Methylhydroxylamin analog anderen β-Alkylhydroxylaminen die Stickstoffäther. Es sind nun von folgenden Aldehyden die Stickstoffmethyläther bekannt: vom Furfurol,[1]) Tiophenaldehyd,[2]) Benzaldehyd,[3]) Anisaldehyd,[4]) o-Nitrobenzaldehyd,[5]) m-Nitrobenzaldehyd[6]) und p-Nitrobenzaldehyd.[7]) Der Benzaldoximstickstoffmethyläther wurde von Goldschmidt[8]) und Kjellin aus β-Benzaldoxim, Jodmethyl und Natriummethylat dargestellt. Die Entdecker geben den Schmelzpunkt 82° an. Für den aus β-Methylhydroxylamin und Benzaldehyd erhaltenen Stickstoffäther bekam ich nach mehrfachem Umkristallisieren den etwas höheren Schmelzpunkt 84°. Luxmoore[9]) fand noch eine zweite niedrig schmelzende Modifikation, die jedoch sehr labil ist und sich leicht in die höher schmelzende umwandelte. Es wurde daher versucht, durch Schmelzen und Unterkühlen des geschmolzenen Körpers eine Umwandlung in die niedrig schmelzende Art zu erzielen, jedoch ohne viel Erfolg. Man konnte zwar an den Wänden des Schmelzröhrchens die Substanz schon bei 45°, dem angegebenen Schmelzpunkt des Isomeren, sich verflüssigen sehen, aber ohne daß sich dieses Schmelzen durch die ganze Masse fortpflanzte. Aus dem Benzaldoximstickstoffmethyläther erhielt ich durch Addition an Phenylcyanat den auch schon von Goldschmidt[10]) hergestellten Carbanilidokörper und

[1]) B. **25,** 2575 (1892).
[2]) B. **25,** 2588 (1892).
[3]) B. **24,** 2812 (1891); Journ. of the Chem. Soc. **69,** 177.
[4]) B. **23,** 2168 (1890).
[5]) B. **26,** 4102 (1893).
[6]) B. **23,** 2172 (1890).
[7]) B. **24,** 2552 (1891).
[8]) B. **24,** 1812 (1891).
[9]) Soc. **69,** 177.
[10]) B. **24,** 2815 (1891).

hieraus durch Spaltung mit Natriumalkoholat das Methylphenylbenzenylamidin. Dieses Spaltungsprodukt zeigte denselben Schmelzpunkt, wie das von v. Pechmann[1]) durch Wechselwirkung von 1. Methylbenzamidimidchlorid und Anilin und 2. von Benzanilidimidchlorid und Methylamin in ätherischer Lösung erhaltene Benzenylphenylamidmethylimidin. Die beiden Amidine sind demnach identisch. Nach längerem Bemühen gelang es mir auch, den Stickstoffäther durch Phosphorpentachlorid in das erwartete Methylbenzamid umzulagern. Zum ersten Male wurden dann die Stickstoffäther des Anisaldehyds, Salicylaldehyds, p-Oxybenzaldehyds und Cuminaldehyds hergestellt. Der Anisaldoximstickstoffmethyläther war nach Angabe von Goldschmidt[2]) beim Behandeln von β-Anisaldoxim, gelöst in Holzgeist, mit Natriummethylat und Jodmethyl, gemischt mit Sauerstoffäther, erhalten worden. Durch Wasserdampfdestillation konnte er die beiden Äther trennen, da der Sauerstoffäther mit Wasserdämpfen flüchtig ist. Der Rückstand der Destillation wurde alkalisch gemacht und zur Isolierung des zurückgebliebenen Stickstoffäthers mehrmals mit Äther geschüttelt. Nach dem Verdunsten des Äthers blieb ein Öl zurück, das jedenfalls den Stickstoffäther enthielt. Das Öl selbst war nicht der reine Stickstoffäther, denn die Analysenresultate der Stickstoffbestimmung ergaben 6,67 % N und 6,73 % N, während der Theorie nach 8,48 % N darin enthalten sind. Blieb das Öl längere Zeit stehen, so begann es feine Nadeln vom Schmelzpunkt 45° abzusetzen. Goldschmidt vermutete hierin den Stickstoffäther, denn die Lösung desselben in Äther gab mit gasförmiger Salzsäure einen Niederschlag. Der Körper wurde jedoch nicht näher untersucht. Der Stickstoffäther, den ich aus β-Methylhydroxylamin und Anisaldehyd darstellte, war ein weißer, fester Körper, der bei 76° schmolz und von dem sich leicht die Carbanilidoverbindung erhalten ließ.

[1]) B. **28,** 2371 (1895).
[2]) B. **23,** 2167 (1890).

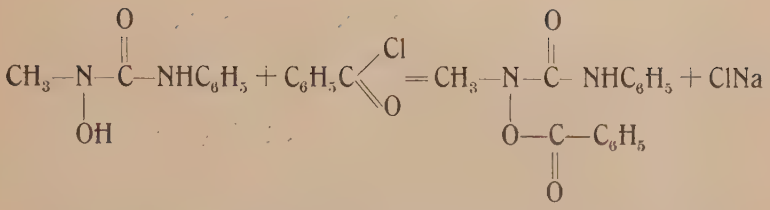
Des weiteren wurde das Verhalten des Methylhydroxylamins gegen Phenylcyanat und Benzoylchlorid untersucht. Kjellin[1]) berichtet in einer Abhandlung über die Eigenschaften des freien Methylhydroxylamins auch von dem Additionsprodukt mit Phenylcyanat, das er aus der ätherischen Lösung als festen Körper vom Schmelzpunkt 93—94° erhalten hatte. Nach einigen vergeblichen Versuchen gelang es mir, denselben Körper darzustellen, da es schwierig ist, bei der Umsetzung des salzsauren Methylhydroxylamins mit Soda, das freie Methylhydroxylamin in vollkommen wasserfreier ätherischer Lösung zu erhalten, und jede Spur Wasser die Bildung des Oxyharnstoffes vereitelt. Nach E. Beckmann[2]) und Schoenermark, die analoge Versuche mit β-Benzylhydroxylamin und Phenylcyanat gemacht haben, kommt dem Additionsprodukt folgende Formel zu:



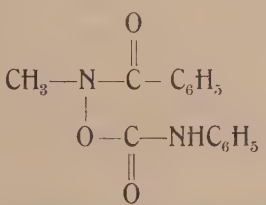
Der Körper zeigt in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid die schon von Kjellin beobachtete tiefblaue Färbung, eine Eigenschaft, die ja viele andere Körper mit Hydroxylgruppe ebenfalls besitzen. Er ist in Alkali löslich, wird aber im Gegensatz zu analogen Verbindungen durch Ansäuern der Lösung nicht wieder ausgefällt, was auf der Wasserlöslichkeit von Methylhydroxylaminverbindungen im allgemeinen beruhen mag. Denn auch von den Stickstoffmethyläthern ist der des Benzaldehyds und Anisaldehyds direkt in Wasser löslich. Der Oxyharnstoff wurde nun der Behandlung mit Benzoylchlorid in alkalischer Lösung nach Schotten-Baumann unterworfen. Es trat dabei folgende Reaktion ein:

---

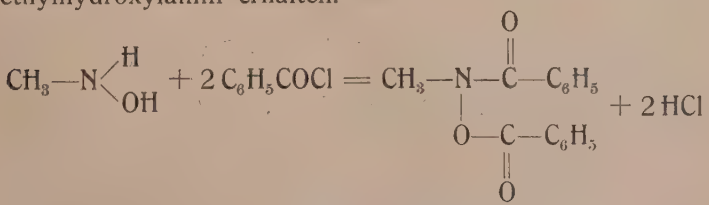
[1]) B. **26,** 2383 (1893).
[2]) J. f. pr. Ch. **56,** 71 (1897).



Dieser Körper ist in Alkali nicht mehr löslich und gibt auch mit Eisenchlorid in alkoholischer Lösung keine Rotfärbung mehr. Es ist dies die α-Benzoyl-β-Carbanilidoverbindung des β-Methylhydroxylamins. Der sonst bei analog zusammengesetzten Körpern meist gelungene Versuch der Abspaltung der Benzoylgruppe durch Natriumalkoholat und Zurückgewinnung der Carbanilidoverbindung versagte hier, da, wie schon vorher erwähnt, dieser letztgenannte Körper durch Säuren nicht ausfällbar ist. Die β-Benzoylverbindung des Carbanilidokörpers konnte trotz längeren Kochens desselben mit Benzoylchlorid in Benzol leider nicht isoliert werden.



Analog der Darstellung der Dibenzoylverbindung des β-Benzylhydroxylamins durch E. Beckmann[1]) wurde beim Behandeln des β-Methylhydroxylamins mit Benzoylchlorid in alkalischer Lösung nach Schotten-Baumann das Dibenzoylmethylhydroxylamin erhalten.



[1]) B. 26, 2631 (1893).

Der Körper ist in Alkali unlöslich und zeigt mit Eisenchlorid in alkoholischer Lösung keine Färbung. Die Abspaltung der α-ständigen Benzoylgruppe, wie in analogen Fällen geschehen war, konnte hier, da das erwartete β-Benzoylmethylhydroxylamin aus der alkalischen Lösung durch Ansäuern nicht ausfiel, auf die gewohnte Weise nicht durchgeführt werden.

Zum Schlusse wurde noch die Einwirkung von Jod auf den Benzaldoximstickstoffmethyläther untersucht. Schon Schultz[1]) hatte in seiner Arbeit über Umlagerung von Oximen, als er Jod auf Stickstoffäther einwirken ließ, gefärbte Körper erhalten, die er als Additionsprodukte von Jod ansprach. Ebert[2]) untersuchte die Jodkörper genauer und stellte auch eine Anzahl davon her, jedoch konnte ihre Konstitution nicht weiter festgestellt werden, da die Jodbestimmungen, die nach verschiedenen Methoden ausgeführt wurden, keine übereinstimmenden Resultate lieferten. Dies brachte E. Beckmann und Ebert auf die Vermutung, daß das Jod nicht nur als Jod, sondern auch als Jodwasserstoff addiert oder als Ersatz für ein Wasserstoffatom in den Stickstoffäther eingetreten sein müsse. Die Untersuchungen, die ich in dieser Hinsicht mit dem Benzaldoximstickstoffmethyläther anstellte, bestätigten die Annahme. Das Jod lagert sich nicht nur als Jod, sondern auch als Jodwasserstoff an. Von zwei Jodkörpern, die ich isolieren konnte, enthielt der eine drei und der andere vier Atome Jod, von denen je ein Atom in Form von Jodwasserstoff zugegen war. Bei den Versuchen, ob auch durch Einwirkung von Jod auf den jodwasserstoffsauren Stickstoffäther dieselben Körper entstehen, fand ich, daß der Äther mit Jodwasserstoff zwei Verbindungen eingeht, von denen dann auch die eine Verbindung mit Jod die schon erwähnten Jodkörper gibt.

---

[1]) Inaug.-Dissert., Leipzig 1900.
[2]) Inaug.-Dissert., Leipzig 1902.

1. Versuche mit salzsaurem Hydroxylamin.

Direkte Darstellung der β-Verbindung der Aldoxime.

Molekulare Mengen des betreffenden Aldehyds und des salzsauren Hydroxylamins werden mit wenig absolutem Alkohol übergossen und einige Stunden am Rückflußkühler auf dem Wasserbade erwärmt. Jedoch darf die Lösung nicht zum Kochen kommen, da sonst unter Salzsäureentwicklung freies α-Oxim entsteht. Allmählich findet Umsetzung statt, und es scheiden sich Kristalle des schwerlöslichen salzsauren β-Aldoxims ab. Beim Abkühlen erstarrt die ganze Flüssigkeit, wenn nicht zu viel absoluter Alkohol angewandt worden ist, zu einem Kristallkuchen, andernfalls läßt sich durch Zusatz von Äther das salzsaure β-Oxim aus der Lösung quantitativ ausfällen. Der Niederschlag wird abfiltriert, abgepreßt und mit Äther ausgewaschen.

Zu demselben Resultate gelangt man, wenn die alkoholische Lösung ein bis zwei Tage stehen bleibt, ohne aber zu erwärmen. Auch hierbei findet eine fast quantitative Umsetzung statt, welche das salzsaure β-Oxim direkt in kristallisierter Form liefert.

Zur Darstellung des freien Oxims schüttelt man die salzsaure Verbindung mit Sodalösung, welche mit Äther überschichtet ist, trennt von der wässerigen Lösung und dunstet den Äther ein. Der Rückstand ist das β-Oxim, das durch einmaliges Umkristallisieren vollkommen rein erhalten werden kann. Die β-Oxime des Benzaldehyds, Anisaldehyds und Cuminaldehyds wurden auf diese Weise dargestellt und zwar mit einer Ausbeute bis zu 90% der Theorie.

Mit Salicylaldehyd und Acetophenon, als Vertreter der Aldehyde und Ketone, deren Oxim bis jetzt nur in einer Form vorkommt, wurde dann versucht, nach dieser Vorschrift eventuell ein Isomeres zu erhalten. Beim Erwärmen mit salzsaurem Hydroxylamin in alkoholischer Lösung, wie auch beim Stehenlassen, kristallisierte bei beiden eine salzsaure Verbindung aus, die jedoch, bei der Umsetzung mit Soda, das schon bekannte Oxim lieferte. Das Resultat entsprach also nicht der Erwartung und es scheinen demnach auch in diesem Falle die β-Verbindungen nicht zu entstehen oder mindestens äußerst labil zu sein, sodaß sie nicht isoliert werden konnten.

2. Versuche mit salzsaurem Phenylhydroxylamin.

Die Darstellung der Phenylstickstoffäther der Aldoxime vermittelst des salzsauren Phenylhydroxylamins hatte nur bei Benzaldehyd und Anisaldehyd Erfolg, während sich bei dem Cuminaldehyd keine feste, salzsaure Verbindung isolieren ließ. Ebenso waren die Versuche, eine Anlagerung an Ketone zu erhalten, erfolglos. Die Lösung von salzsaurem Phenylhydroxylamin in Alkohol oder von freiem Phenylhydroxylamin in Alkohol, Äther oder Benzol wurden mit Acetophenon und Benzophenon zusammengegeben. Sowohl beim Erwärmen als beim Stehenlassen und nachfolgenden Verdunsten des Lösungsmittels, blieb eine braune, harzige Masse zurück, die trotz längeren Waschens und Verreibens mit Ligroin oder Petroläther unter Zusatz von Methylalkohol keinen reinen Körper lieferte. Zu andern Versuchen wurden katalytisch wirkende Basen, wie Monoäthylamin, Diäthylamin und Piperidin zugesetzt, jedoch ohne ein anderes Resultat zu liefern. Auch ein etwaiger Austausch der Phenylhydroxylamingruppe gegen Phenylhydrazin wurde in Betracht gezogen, und deshalb in alkoholischer Lösung das freie Phenylhydroxylamin auf das Acetophenonphenylhydrazon einwirken lassen. Das Hydrazon wurde aber unverändert zurückgewonnen, und es war daher keine Reaktion eingetreten.

Darstellung des Benzaldoximstickstoffphenyläthers.

Molekulare Mengen des salzsauren Phenylhydroxylamins und des Benzaldehyds — ein geringer Überschuß des Aldehyds ist zweckmäßig — wurden in möglichst wenig absolutem Alkohol gelöst und stehen gelassen, bis der Alkohol verdunstet war. Es bleibt eine braunrote, harzige Masse zurück, die durch längeres Digerieren und Auswaschen mit Äther ein blaßgelbes Salz ergab. Dieses war die salzsaure Verbindung des Stickstoffäthers, denn durch Umsetzen im Scheidetrichter mit Sodalösung, über die Äther geschichtet war, wurde beim Verdunsten des Äthers der reine Benzaldoximstickstoffphenyläther erhalten. Mit Ligroin gewaschen und aus Benzol umkristallisiert betrug der Schmelzpunkt des Körpers 111—112°, wie auch in der Literatur angegeben ist.[1])

Darstellung des Anisaldoximstickstoffphenyläthers.

Die Darstellung des Anisaldoximstickstoffphenyläthers war dadurch erleichtert, daß aus der alkoholischen Lösung des salzsauren Phenylhydroxylamins und des Anisaldehyds, der salzsaure Stickstoffäther nach längerem Stehenlassen direkt rein auskristallisierte. Er konnte dann mit Äther aus der Lösung noch vollständig ausgefällt werden. Der Niederschlag wurde abfiltriert, mehrmals mit Äther gewaschen, und der freie Stickstoffäther durch Umsetzen im Scheidetrichter mit Sodalösung erhalten. Der Schmelzpunkt des aus Alkohol umkristallisierten Körpers betrug 117°. Denselben Schmelzpunkt gibt Schöttler[2]) an, während Plancher[3]) und Piccinini, die den Stickstoffäther direkt aus β-Phenylhydroxylamin und Anisaldehyd hergestellt haben, 118—119° angeben.

---

[1]) Gattermann, B. **29**, 3040 (1896); Bamberger, B. **27**, 1556 (1894); Schöttler, Inaug.-Dissert., Erlangen 1896.

[2]) Schöttler, Inaug.-Dissert., Erlangen 1896.

[3]) Chem. C. 1905 II, 764.

3. Versuche mit salzsaurem Methylhydroxylamin.

Darstellung des Nitromethans.

100 g Monochloressigsäure[1]) werden in wenig Wasser gelöst und mit Kalilauge neutralisiert, hierzu gibt man eine wässerige Lösung von 100 g Kaliumnitrit, so daß die gesamte Flüssigkeitsmenge etwa ein Liter ausmacht. Die Mischung wird in einem Rundkolben möglichst rasch zum Kochen gebracht, und man erwärmt, wenn die Reaktion, die sich durch Aufschäumen und Bräunen der Flüssigkeit anzeigt, nicht zu heftig wird, zwecks schnellerer Destillation weiter. Das Nitromethan geht mit Wasser über und scheidet sich in der Vorlage unter dem mit übergehenden Wasser als klare Flüssigkeit ab. Man destilliert so lange, bis reines Wasser übergeht; die Flüssigkeiten lassen sich im Scheidetrichter leicht trennen, und man bekommt durch nochmalige Destillation des so erhaltenen Wassers eine Verbesserung der Ausbeute an Nitromethan.

Die Reduktion zu β-Methylhydroxylamin beruht, wie schon erwähnt, auf der Einwirkung von Zinkstaub auf Nitromethan in der Kälte. Die näheren Arbeitsbedingungen waren uns von Herrn Dr. Majert in zuvorkommender Weise mitgeteilt worden.

a) Kondensation des β-Methylhydroxylamins mit Aldehyden.

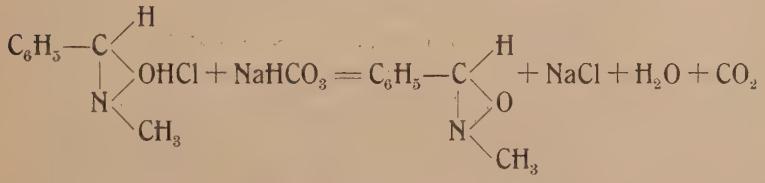
Darstellung des Benzaldoximstickstoffmethyläthers.

Molekulare Mengen des Aldehyds und des salzsauren β-Methylhydroxylamins werden in möglichst wenig absolutem Alkohol gelöst und drei bis vier Stunden am Rückflußkühler erwärmt, aber keinenfalls bis zum Sieden. Nach dem Abkühlen und auf Zusatz von Äther scheidet sich der salzsaure Stickstoffäther als Kristallbrei ab, der durch Reiben mit einem

[1]) J. f. pr. Ch. **8**, 310.

Glasstabe schnell fest wird. Die salzsaure Verbindung wird dann abfiltriert und mit Äther nachgewaschen.

Der freie Benzaldoximstickstoffmethyläther läßt sich nur in minimaler Ausbeute nach dem gewöhnlichen Verfahren erhalten, das darin besteht, daß das salzsaure Salz durch Sodalösung zerlegt, und der freie Stickstoffäther in Äther aufgenommen wird. Der Grund liegt einmal in der Löslichkeit dieser Verbindung in Wasser, anderseits in ihrer relativen Schwerlöslichkeit in Äther. Es wurde deshalb das salzsaure Salz mit trockenem Natriumbicarbonat verrieben. Bereits nach kurzer Zeit beginnt die Einwirkung. Das zuerst vollkommen trockene Gemisch geht infolge des austretenden Reaktionswassers unter Kohlensäureentwicklung in einen Brei über.



Die Reaktion geht bis zum Ende ziemlich ruhig vor sich, ein etwa drohendes Überschäumen läßt sich durch öfteres Umrühren vermeiden. Nach beendeter Kohlensäureentwicklung wird die breiige Masse mit Äthyläther, unter Zusatz von etwas absolutem Alkohol, digeriert. Der freie Stickstoffäther geht in Lösung, und man filtriert von dem unlöslichen Chlornatrium ab. Beim Verdunsten des Äthers, eventuell im evakuierten Exsikkator, bleibt der freie Stickstoffäther meistenteils kristallinisch zurück, andernfalls läßt sich das Öl durch Reiben mit einem Glasstabe leicht zur Kristallisation bringen. Der Benzaldoximstickstoffmethyläther wird aus viel heißem Ligroin umkristallisiert. Beim Erkalten des Ligroins fällt er in silberglänzenden Blättchen, die bei 84° schmelzen, aus. Er ist, zum Unterschiede von anderen Stickstoffäthern, sehr leicht in Wasser löslich, ferner auch in Alkohol und Benzol, schwerer in Äther und Ligroin. In alkoholischer Lösung erhält man auf Zusatz von Eisenchlorid eine schwache Rotfärbung, während alkoholisches Kupferacetat

keine Färbung erzeugt. Leitet man in die ätherische Lösung des Stickstoffäthers trockene gasförmige Salzsäure, so fällt das salzsaure Salz aus. Abfiltriert und an der Luft stehen gelassen, zerfließt das Salz infolge Wasseranziehung zu einem gelblichen Öle. Im Exsikkator, unter Abschluß jeglicher Feuchtigkeit, bleibt es äußerlich unverändert. Der Schmelzpunkt jedoch, der bei der frisch gefällten Verbindung 50° beträgt, steigt innerhalb drei bis vier Tage bis auf 125°, was sich wohl durch das allmähliche Trockenwerden der stark Wasser anziehenden Substanz erklären läßt. Durch Umsetzen des erhaltenen Salzes mit trockenem Natriumbicarbonat, wie vorher beschrieben, erhält man den Benzaldoximstickstoffäther vom Schmelzpunkt 84° wieder. Die gasförmige Salzsäure hatte also nicht umlagernd gewirkt, sondern es hatte eine einfache Addition stattgefunden. Auch die Einwirkung sehr geringer Mengen trockener gasförmiger Salzsäure auf den Stickstoffäther in einem Exsikkator führte zu keiner Umlagerung, sondern man erhielt das salzsaure Salz vom Schmelzpunkte 125°. Unverändert blieb der freie Stickstoffäther bei der Einwirkung von gasförmigem Ammoniak im Exsikkator, während die salzsaure Verbindung durch Ammoniak in den freien Stickstoffäther übergeführt wurde. Schmilzt man den Äther in einem Reagenzglase und kühlt die geschmolzene Masse stark ab, so bleibt sie erst flüssig, um beim geringsten Anstoße fest zu werden. Versucht man nun den Körper wieder zu schmelzen, so hat sich der Schmelzpunkt verändert, und der Stickstoffäther schmilzt stellenweise schon bei 45°. Vielleicht handelt es sich hier, wie im typischen Falle des Benzophenons um einen zweiten Schmelzpunkt. Diese Umlagerungsversuche sollten zu der von Luxmoore gefundenen zweiten Modifikation des Benzaldoximstickstoffmethyläthers führen, die aber nicht beobachtet wurde.

Darstellung des Carbanilidokörpers.

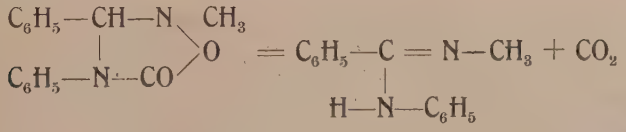
Zur Darstellung des Phenylisocyanatadditionsproduktes werden molekulare Mengen Stickstoffäther und Phenylcyanat

in Benzol zusammengegeben. Beim Verdunsten des Lösungsmittels im evakuierten Exsikkator unter Feuchtigkeitsabschluß kristallisiert der Carbanilidokörper aus. Er läßt sich aus Alkohol umkristallisieren und zeigt dann den von Goldschmidt angegebenen Schmelzpunkt von 119°.

Die Abspaltung von Kohlensäure durch Natriumalkoholat, wie es bei analog erhaltenen Carbanilidoprodukten geschehen war, und die dann das betreffende Amidin ergeben hatten, konnte auch bei dem, aus dem Benzaldoximstickstoffmethyläther erhaltenen Körper mit demselben Resultate durchgeführt werden.

Darstellung des Methylphenylbenzenylamidins.

Der Carbanilidokörper wurde mit der berechneten Menge Natriumalkoholat zwei Stunden lang am Rückflußkühler gekocht. Von der sich bildenden Soda wurde abfiltriert, und das Filtrat in Wasser gegossen. Man konnte hierbei beobachten, daß sich das Amidin teils ölig teils kristallinisch in feinen Nadeln in dem Wasser abschied. Zur Trennung von dem Wasser wurde die Flüssigkeit mit Äther ausgeschüttelt und die ätherische Lösung mit Natriumsulfat getrocknet. Beim Verdunsten des Äthers bleiben die Kristalle des Methylphenylbenzenylamidins zurück, die aus Alkohol umkristallisiert bei 134° schmelzen, dem Schmelzpunkt des von v. Pechmann auf andere Art dargestellten Amidins.



Umlagerung in das Monomethylbenzamid.

Die Versuche, den Benzaldoximstickstoffmethyläther durch Schmelzen mit Benzoesäureanhydrid oder durch Zusatz von Benzoylchlorid zu seiner Lösung in Benzol umzulagern, führten zu keinem Resultate. Jedoch konnte man bei dem Schmelzen

mit Benzoesäureanhydrid den Verlauf der Reaktion, durch plötzliches starkes Steigen des Thermometers im Reaktionsgemisch und ebenso rasches Fallen nach deren Beendigung genau feststellen. Der Zusatz von Benzoylchlorid zu der Lösung des Stickstoffäthers in Benzol ergab zuerst einen Niederschlag des salzsauren Stickstoffäthers, der sich nach einiger Zeit wieder löste, jedoch kristallisierte das Umlagerungsprodukt aus der Lösung nicht aus. Auch nach dem Abdunsten des Benzols konnte dasselbe aus dem zurückbleibenden Öle nicht isoliert werden. Um daher das Benzoesäuremonomethylamid zu erhalten, wurde die ätherische Lösung des Stickstoffäthers mit Phosphorpentachlorid längere Zeit geschüttelt. Von dem unveränderten Phosphorpentachlorid wurde abgegossen, die ätherische Lösung durch öfteres Schütteln mit Wasser gereinigt und verdunstet. Es blieb ein gelbliches Öl zurück, das beim Stehenlassen im evakuierten Exsikkator fest wurde. Der so erhaltene Körper wurde aus Alkohol umkristallisiert und hatte seinen Schmelzpunkt bei 78°. Zur Identifizierung wurde das Säuremethylamid synthetisch dargestellt. Beim Behandeln von wässerigem Methylamin mit Benzoylchlorid in alkalischer Lösung nach Schotten-Baumann erhält man das Benzoesäuremethylamid. Da bei der Reaktion starke Erwärmung eintritt, kühlt man die Flüssigkeit während des Schüttelns ab. Das Methylbenzamid, das sich in weißen Flocken abscheidet, wird abfiltriert, der Niederschlag mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkristallisiert. Der Schmelzpunkt des Körpers lag ebenfalls bei 78°. Schmilzt man nun das Umlagerungsprodukt mit dem synthetisch dargestellten Methylbenzamid zusammen, so erfolgt keine Erniedrigung des Schmelzpunktes, die Körper sind also identisch. In der Literatur[1]) schwanken die Angaben über den Schmelzpunkt dieses Körpers zwischen 75—82°.

[1]) Romburgh, R. **4**, 388, Smp. 78°; Wheeler, Ann. **23**, 139, Smp. 82°; Titherley, Soc. **79**, 403, Smp. 80—81°; J. v. Braun, C. 1904, (2), 648. Smp. 75°; B. **37**, 2815 (1904).

Darstellung des Anisaldoximstickstoffmethyläthers.

Die Darstellungsweise des Anisaldoximstickstoffmethyläthers ist der des Benzaldoximstickstoffäthers analog, jedoch fällt die salzsaure Verbindung nicht erst auf Ätherzusatz oder gar ölig aus, sondern es erstarrt die ganze Masse beim Abkühlen zu einem weißen Kristallkuchen des salzsauren Salzes. Voraussetzung ist natürlich, daß keine allzugroße Menge absoluten Alkohols angewandt wurde, doch wäre in diesem Falle das Chlorhydrat leicht durch Äther auszufällen. Die salzsaure Verbindung wird abfiltriert, abgepreßt und mit Äther gewaschen. Auf dieselbe Art wird, wie schon früher angegeben, der freie Stickstoffäther durch Verreiben mit Bicarbonat gewonnen. Nach dem Verdunsten des Äthyläthers bleibt gewöhnlich ein sirupartiges Öl zurück, das man entweder durch Stehenlassen im evakuierten Exsikkator oder durch längeres Reiben mittelst eines Glasstabes kristallisiert erhält. Der Schmelzpunkt des trockenen, salzsauren Salzes liegt bei 183°, der des aus viel Ligroin umkristallisierten freien Anisaldoximstickstoffmethyläthers bei 76°. Seine Löslichkeit in bezug auf Wasser, Äther usw. ist die gleiche wie die des Benzaldoximäthers. In Alkohol gelöst gibt der Stickstoffäther mit Eisenchlorid eine schwache Rotfärbung, mit alkoholischem Kupferacetat keine Färbung.

Darstellung des Carbanilidokörpers.

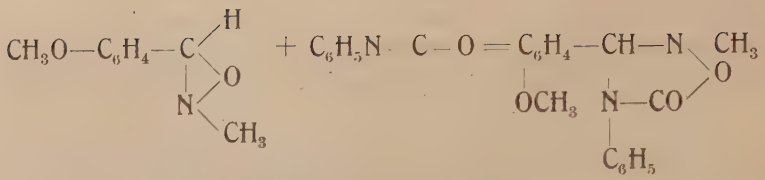
Molekulare Mengen Anisaldoximstickstoffmethyläther und Phenylisocyanat werden in Benzol zusammengegeben. Beim Verdunsten des Benzols im evakuierten Exsikkator unter Feuchtigkeitsabschluß bleibt ein weißer Körper zurück, der aus Alkohol umkristallisiert bei 85° schmilzt. Die Analyse bewies, daß das gewünschte Additionsprodukt vorlag.

Analyse.

0,2050 g lieferten 18,3 ccm feuchten N bei 18° und 751 mm.

Gefunden: 10,17% N

Berechnet für $C_{16}H_{16}O_3N_2$: 9,88% N.



Es wurde nun versucht, den Anisaldoximstickstoffäther mittelst Benzoesäureanhydrid, Benzoylchlorid und Phosphorpentachlorid in das Säuremethylamid umzulagern. Die Beobachtungen hierbei waren die gleichen wie bei den Umlagerungsversuchen mit dem Benzaldoximstickstoffäther. Leider widerstanden die öligen Produkte den Kristallisationsversuchen.

Darstellung des Salicylaldoximstickstoffmethyläthers.

Die Darstellung dieses Stickstoffäthers erfolgt auf dieselbe Weise wie die der vorher beschriebenen. Die salzsaure Verbindung scheidet sich beim Abkühlen der Lösung ab, und der freie Stickstoffäther wird daraus durch Verreiben mit Natriumbicarbonat erhalten. Beim Verdunsten der ätherischen Lösung bleibt ein weißer amorpher Körper zurück, der aus Ligroin oder bei größeren Mengen aus Alkohol umkristallisiert bei 134—135° schmilzt. Die Analyse läßt erkennen, daß man den gewünschten Salicylaldoximstickstoffmethyläther erhalten hatte. Der Äther ist nun im Gegensatz zu den Stickstoffmethyläthern des Benzaldoxims und Anisaldoxims in Wasser unlöslich, jedoch in einer wässerigen Soda- oder Chlornatriumlösung löslich. In Alkohol, Benzol und Äther ist der Salicylaldoximstickstoffmethyläther nicht allzuleicht löslich, in Ligroin schwer und nur in der Wärme. Die salzsaure Verbindung schmilzt unscharf bei 140°.

Analyse.

0,1801 g lieferten 14,7 ccm feuchten N bei 19° und 744 mm.

Gefunden: 9,17% N

Berechnet für $C_8H_{10}O_2N$: 9,27% N.

Darstellung des p-Oxybenzaldoximstickstoffmethyläthers.

Die salzsaure Verbindung kann auch hier nach der gleichen Vorschrift, die für die Darstellung der andern salzsauren Stickstoffäther gültig ist, nach dem Abkühlen der alkoholischen Lösung kristallisiert erhalten werden. Das Salz ist zum Unterschiede von den bis jetzt erhaltenen weißen Chlorhydraten gelb gefärbt, auch findet die Umsetzung in alkoholischer Lösung beim Stehenlassen bedeutend rascher statt. Schon nach einer Stunde — häufiges Umschütteln wirkt noch beschleunigender — ist die Lösung zu einem Kristallkuchen des gelben salzsauren Salzes erstarrt, während die Umsetzung in analogen Fällen ein bis zwei Tage gedauert hatte. Der Körper schmilzt bei ungefähr 185°. Um nun den freien p-Oxybenzaldoximstickstoffmethyläther zu erhalten, wurde nach dem Verreiben der salzsauren Verbindung mit Bicarbonat der wässerige Brei mit Alkohol übergossen und erwärmt. Von dem unlöslichen Kochsalze wurde abfiltriert und die Lösung verdunsten gelassen. Es scheiden sich die Kristalle des Stickstoffäthers ab, die sich an der Luft rasch braun färben. Durch Umkristallisieren aus Alkohol — zur Entfärbung gibt man in die kochende Lösung etwas Tierkohle — erhält man ein weißes kristallinisches Pulver, das unter Zersetzung und Braunfärbung bei 222° schmilzt. Der Körper ist in Wasser und Ligroin unlöslich, in Äther schwer löslich und in Benzol und Alkohol verhältnismäßig leicht, ebenso wie in einer wässerigen Soda — oder Chlornatriumlösung. Aus der Analyse kann man ersehen, daß der erwartete Stickstoffäther vorlag.

Analyse.

0,1243 g lieferten 10,4 ccm feuchten N bei 19,5° und 750 mm.

Gefunden: 9,47 % N

Berechnet für $C_8H_{10}O_2N$: 9,27 % N.

Darstellung des Cuminaldoximstickstoffmethyläthers.

Die Darstellung dieses Stickstoffäthers unterscheidet sich von den Analogen dadurch, daß sich anfänglich keine feste

salzsaure Verbindung isolieren ließ. Es wurde daher auf folgende Art vorgegangen. Molekulare Mengen des salzsauren Methylhydroxylamins und des Cuminaldehyds wurden mit wenig absolutem Alkohol übergossen und einige Stunden am Rückflußkühler erwärmt. Die Lösung färbt sich allmählich dunkelrot und wird dickflüssig. Nach dem Abkühlen wird die ganze Masse in einen Scheidetrichter gegossen und mit Äther ausgeschüttelt. Es scheidet sich eine rötliche, dicke, ölige Flüssigkeit ab, die, in Äther unslöslich, noch mehrmals mit Äther gewaschen wird. Das so erhaltene Öl wird mit frischem Äther überschichtet, und die berechnete Menge feste Soda hinzugegeben. Unter Kohlensäureentwicklung findet Umsetzung statt, und der frei werdende Stickstoffäther wird vom Äther aufgenommen. Nach dem Abfiltrieren vom gebildeten Chlornatrium wurde der Äther verdunstet. Ein rotes Öl blieb zurück, das der fraktionierten Destillation unterworfen wurde. Bei 20 mm Druck und bei einer Temperatur von 175—185° geht ein hellgelbes Öl über, das allmählich, schneller im evakuierten Exsikkator, zu einer weißen Kristallmasse erstarrt. Die Kristalle werden dann auf einem Tonteller von dem noch daran haftenden Öle abgepreßt und können aus viel Ligroin umkristallisiert werden. Der Cuminaldoximstickstoffmethyläther fällt beim Erkalten und Umrühren des Ligroins in silberglänzenden Blättchen vom Schmelzpunkte 65° aus. Er ist in Wasser unlöslich, in Ligroin nur in der Wärme und in Alkohol, Benzol und Äther leicht löslich. Leitet man in seine ätherische Lösung trockene gasförmige Salzsäure, so fällt die weiße salzsaure Verbindung aus, die jedoch sehr unbeständig ist und an der Luft infolge Wasseranziehung sogleich zu einem farblosen Öle zerfließt. Es war nicht einmal möglich, einen Schmelzpunkt zu nehmen. Die Analyse des Stickstoffäthers ergab ein mit der Theorie übereinstimmendes Resultat.

Analyse.

0,2141 g lieferten 15,2 ccm feuchten N bei 23° und 755 mm.

Gefunden: 7,95 % N

Berechnet für $C_{11}H_{15}ON$: 7,95 % N.

b) Versuche zur Kondensation des β-Methylhydroxylamins mit Ketonen.

Analog den vorhin beschriebenen Versuchen mit Phenylhydroxylamin und Ketonen wurde nun probiert, eventuell von Methylhydroxylamin und Ketonen Kondensationsprodukte zu erhalten. Man versprach sich hiervon mehr Erfolg, da durch die Einführung von Methyl eine geringere Änderung der Reaktionsfähigkeit des Hydroxylamins erwartet werden durfte, als bei Substitution von Wasserstoff durch Phenyl konstatiert worden war. Versuche, Einwirkungsprodukte zu erhalten, wurden mit Aceton, Acetylaceton, Benzophenon und Acetophenon gemacht. Von den beiden erstgenannten Ketonen gelang es auch solche Körper zu isolieren, während man beim Acetophenon und Benzophenon in dieser Beziehung zu keinem Resultate gelangte. Wohl konnte man beim Zusammengeben dieser beiden Ketone mit einer wässerigen oder alkoholischen Lösung von freiem Methylhydroxylamin eine Reaktion an der Erwärmung der Flüssigkeit und an einer Gasentwicklung wahrnehmen, doch blieb nach dem Eindampfen oder Verdunsten des Lösungsmittels nur ein braunrotes Öl zurück. Ließ man das Öl längere Zeit stehen, was bei den Versuchen mit Aceton und Acetylaceton zum Ziele führte, so schieden sich hierbei keine Kristalle ab; auch ein Behandeln des Öls mit Ligroin oder Petroläther führte zu keinem Resultate.

Darstellung des Acetonadditionsproduktes.

Läßt man eine alkoholische Lösung von freiem Methylhydroxylamin mit der ungefähr berechneten Menge Aceton einige Zeit lang stehen, so bleibt nach dem Verdunsten des Lösungsmittels ein braunrotes Öl zurück, das allmählich zu Kristallen erstarrt. Dieselben lassen sich auf Ton abpressen, und der Körper kann dann aus Ligroin umkristallisiert werden. Sein Schmelzpunkt liegt bei 114°. Er ist in Wasser, Alkohol, Benzol und Äther leicht löslich, schwerer in Ligroin. Die Lösung in absolutem Alkohol färbt sich mit Eisenchlorid schwach rot und

mit alkoholischem Kupferacetat grünlich gelb. Die Molekulargewichtsbestimmung wurde in Benzol ausgeführt.

Substanzmenge	Benzol	Depression	Konstante	Gefundenes Molekül
0,1542 g	12 g	0,310°	50	208
0,1744 g		0,355°		204

Analysen.

0,1349 g lieferten 28,6 ccm feuchten N bei 19° und 750 mm
0,1324 g lieferten 27,5 ccm feuchten N bei 13,5° und 764 mm.

Gefunden: 24,03 % N
24,60 % N.

0,1619 g ergaben 0,1966 g CO_2 und 0,160 g H_2O
0,1848 g ergaben 0,2308 g CO_2 und 0,1713 g H_2O.

Gefunden: 33,12 % C und 10,98 % H
34,06 % C und 10,30 % H.

Nach den Analysenresultaten läßt sich zwar die empirische Formel $C_6H_{22}N_4O_4$ aufstellen, jedoch ist hierdurch keine Aufklärung für das Additionsprodukt gegeben.

Darstellung des Acetylacetonadditionsproduktes.

Werden molekulare Mengen des salzsauren Methylhydroxylamins in wässeriger Lösung mit Soda umgesetzt, und gibt man zu dieser Lösung des freien Methylhydroxylamins die berechnete Menge Acetylaceton hinzu, so findet Erwärmung und Gasentwicklung statt, wobei sich die Lösung gelb färbt. Nach einigen Tagen wurde die Flüssigkeit eingedampft, und der Rückstand mit Alkohol und Äther ausgezogen. Von dem zurückbleibenden Chlornatrium wurde abfiltriert, und das Lösungsmittel verdunsten gelassen. Es blieb ein dunkelgefärbtes Öl zurück, das nach einigen Tagen kristallisierte. Auf Ton abgepreßt und aus Alkohol umkristallisiert zeigte die reine, weiße Substanz den Schmelz-

punkt 65°. Leider war die Ausbeute für das Studium des Produkts und die Ausführung von Analysen zu gering.

c) Verhalten des β-Methylhydroxylamins gegen Phenylisocyanat und Benzoylchlorid.

Darstellung des Phenylcyanatadditionsproduktes.

Die Darstellung des Oxyharnstoffes bereitete sehr viel Schwierigkeiten schon dadurch, daß das freie Methylhydroxylamin in vollkommen wasserfreier, ätherischer Lösung vorhanden sein mußte. Denn bei der Umsetzung der salzsauren Verbindung durch Verreiben mit Natriumbicarbonat unter geringem Wasserzusatz und Aufnahme des freigewordenen Methylhydroxylamins in viel Äther, konnte selbst durch Trocknen der ätherischen Lösung mit Chlorcalcium, dieselbe nicht ganz wasserfrei erhalten werden. Der Zusatz von Phenylisocyanat ergab nämlich beim Verdunsten des Lösungsmittels im evakuierten Exsikkator unter Feuchtigkeitsabschluß einen Körper, der keinen einheitlichen Schmelzpunkt hatte und wohl ein Gemisch von verschiedenen Harnstoffen vorstellte. Die Umsetzung mußte daher folgendermaßen vorgenommen werden. Das salzsaure Methylhydroxylamin wurde mit absolutem Äther, in dem es unlöslich ist, übergossen und in den Äther durch Natronkalk und Alkali sorgfältig getrocknetes Ammoniakgas eingeleitet. Das Ammoniak war durch Erhitzen eines Gemisches von gebranntem Kalk und von Chlorammonium auf dem Sandbade dargestellt worden. Die Umsetzung findet sehr langsam statt, doch kann man die Umwandlung des kristallinischen, salzsauren Methylhydroxylamins in das mehr pulverige Chlorammonium genau beobachten. Nach genügend langem Einleiten filtriert man das Chlorammon ab und verdrängt das überschüssige Ammoniak durch Kohlensäure, die durch Schwefelsäure und Chlorcalcium getrocknet ist. Hierbei scheidet sich das kohlensaure Ammonium kristallinisch ab, womit dann die ätherische Lösung nach dem Abfiltrieren des Niederschlags

zum Zusammengeben mit Phenylisocyanat fertig ist. Methylhydroxylamin und Phenylcyanat reagieren ziemlich heftig miteinander, und man bemerkt beim Zusammenbringen eine Erwärmung und Gasentwicklung. Die Lösung wird noch kurze Zeit stehen gelassen, und der Äther dann möglichst rasch verdunstet. Der Oxyharnstoff scheidet sich kristallinisch ab und wird nach dem Abpressen auf Ton aus Ligroin umkristallisiert. Kjellin[1]) gibt den Schmelzpunkt auf 93—94° an, während der Körper, den ich erhalten habe, bei 96—98° schmolz. Das Additionsprodukt ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln leicht löslich, aber auch in Lauge, sowie Sodalösung und Chlornatriumlösung, in Wasser ist es dagegen unlöslich. In alkoholischer Lösung gibt der Körper mit Eisenchlorid die für Oxyharnstoffe charakteristische Blaufärbung. Die Analyse zeigte, daß der gewünschte Körper vorlag.

Analyse.

0,2967 g lieferten 43,7 ccm feuchten N bei 19° und 756 mm.

Gefunden: 16,85% N

Berechnet für $C_8H_{10}O_2N_2$: 16,86% N.

Darstellung der α-Benzoylverbindung des Methyloxyharnstoffes.

Beim Schütteln der alkalischen Lösung des Oxyharnstoffes mit Benzoylchlorid, das in kleinen Portionen hinzugefügt wurde, fällt die α-Verbindung als weißer Niederschlag aus. Nach dem Abfiltrieren und Auswaschen mit Wasser wurde der Körper auf Ton gestrichen und getrocknet. Aus Ligroin umkristallisiert betrug der Schmelzpunkt des Produkts unscharf 105°. In Äther und Alkohol war es leicht löslich, in Ligroin nur in der Wärme und zeigte in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid keine Färbung mehr. Die Analyse ergab aber, daß dies kein reiner Körper war, denn es blieb der gefundene Wert für Stickstoff weit hinter dem berechneten zurück.

[1]) B. B. **26**, 2383 (1893).

Analyse.

0,2132 g lieferten 16,4 ccm feuchten N bei 18° und 751 mm.

Gefunden: 8,76% N
Berechnet: 10,37% N.

Um daher das Benzoylprodukt zu reinigen, wurde dasselbe etwa sechsmal aus Ligroin umkristallisiert, ohne daß aber der Schmelzpunkt schärfer geworden wäre oder die Analyse ein besseres Resultat ergeben hätte.

Analyse.

0,1341 g lieferten 10,65 ccm feuchten N bei 19° und 753,5 mm.

Gefunden: 9,04% N
Berechnet: 10,37% N.

Es wurde nun der Körper mehrfach aus verdünntem Alkohol umkristallisiert, da man von diesem Lösungsmittel erwartete, daß die Benzoesäure, die eventuell die Verunreinigung bilden konnte, entfernt würde, aber auch hier war der Erfolg der gleiche, der Schmelzpunkt wurde nicht schärfer, und die Analyse nicht viel genauer.

Analyse.

0,2016 g lieferten 17,6 ccm feuchten N bei 21° und 755 mm.

Gefunden: 9,86% N
Berechnet: 10,37% N.

Die Abweichung der Analysenresultate beruht vielleicht auf Abspaltung der Carbanilidogruppe. Eine Rückgewinnung des Oxyharnstoffes durch Abspaltung des Benzoyls mit Natriumalkoholat gelang nicht.

Darstellung des Dibenzoylmethylhydroxylamins.

Zur Darstellung wurden 5 g salzsaures Methylhydroxylamin in 10% Kalilauge mit 30 g Benzoylchlorid etwa eine Stunde geschüttelt. Die Reaktion verläuft ziemlich heftig, und

es ist gut, das Säurechlorid nur in kleinen Portionen und unter Kühlung hinzuzugeben. Der Dibenzoylkörper wurde hierbei als Öl erhalten, das aber nach längerem Stehen schließlich zu einem festen Kristallkuchen erstarrte. Das Produkt wurde abfiltriert, abgepreßt und schmolz, aus verdünntem Alkohol umkristallisiert, bei 56°. Es ist in Äther, Alkohol, Benzol und Aceton leichtlöslich, in Ligroin nur in der Wärme und in Wasser unlöslich. In Alkali löst es sich nicht und gibt in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid keine Färbung. Auch hier mißlang der Versuch, die α-ständige Benzoylgruppe mit Natriumalkoholat glatt abzuspalten, da das erwartete β-Benzoylmethylhydroxylamin aus der alkalischen Lösung durch Säuren nicht ausgefällt wurde. Die Analyse des Dibenzoylkörpers ergab den normalen Wert.

Analyse.

0,2822 g lieferten 13,6 ccm feuchten N bei 20° und 752 mm.

Gefunden: 5,45% N

Berechnet für $C_{15}H_{13}O_3N$: 5,49% N.

---

4. Darstellung der Jodwasserstoff- und Jodadditionsprodukte des Benzaldoximstickstoffmethyläthers.

Wie bei dem Einleiten von trockener gasförmiger Salzsäure in die ätherische Lösung des Benzaldoximstickstoffmethyläthers die salzsaure Verbindung desselben ausfällt, so kann durch Einleiten von Jodwasserstoff die jodwasserstoffsaure Verbindung isoliert werden, jedoch mit dem Unterschiede, daß nur eine salzsaure Verbindung erhalten wird, während durch Jodwasserstoff je nach dem kürzeren oder längeren Einleiten zwei Verbindungen dargestellt werden können. Bei kürzerem Einleiten entsteht ein Salz von der Zusammensetzung von zwei Molekülen Stickstoffäther auf ein Molekül

Jodwasserstoff, und bei längerem Einleiten erhält man die Verbindung, die der allgemeinen Auffassung dieser halogenwasserstoffsauren Salze entspricht, ein Molekül Stickstoffäther auf ein Molekül Jodwasserstoff.

Darstellung der jodwasserstoffsauren Benzaldoximstickstoffmethyläther.

Leitet man in die ätherische Lösung des Stickstoffäthers kurze Zeit Jodwasserstoff ein, so fällt ein gelber kristallinischer Körper aus, der rasch abfiltriert, abgepreßt und getrocknet bei 128° unter Zersetzung schmilzt. Er ist in Wasser und Alkohol leicht, in Benzol schwerer löslich, an der Luft liegen gelassen färbt er sich braun. Seine Analyse, Jodwasserstoffbestimmung nach Volhard mittelst Silbernitrat, Rhodanammonium und Eisenalaun als Indikator, ergab folgende Resultate:

Angewandte Substanz:	0,1885 g	0,1474 g	0,1970 g
Gebraucht an Silberlösung:	4,45 ccm	4,1 ccm	5,35 ccm
Gefundener Jodgehalt:	29,95 %	35,29 %	34,32 %

Berechnet für 2 Mol. N Äther und 1 Mol. JH = 31,91 % J.

Der Schmelzpunkt, der für das in diesem Verhältnisse bestehende Additionsprodukt bei 128° liegt, wird bei weiterem Einleiten, und in dem Maße wie mehr Jodwasserstoff addiert wird, also eine Mischung der Salze vorliegt, unschärfer. Er sinkt, wenn man sich dem Verhältnisse ein Mol. Stickstoffäther auf ein Mol. Jodwasserstoff nähert, auf 78—79° herab. Jedoch nicht als ob die ganze Temperaturreihe von 128—78° durchlaufen würde, sondern bei einem bestimmten nicht näher ermittelten Prozentgehalt sinkt der Schmelzpunkt auf 78—79°.

Leitet man also längere Zeit Jodwasserstoff in die ätherische Lösung des Benzaldoximstickstoffmethyläthers ein, so erhält man das letztgenannte Produkt, das bei 78—79° schmilzt. Auch dieses jodwasserstoffsaure Salz ist von hellgelber Farbe, kristallinisch und zeigt gegen die gewöhnlichen Lösungsmittel dasselbe Verhalten wie der andere Körper. An der Luft und

im Lichte liegen gelassen, färbt er sich rasch braun. Seine Analyse, ausgeführt durch Titrierung des Jodwasserstoffs nach Volhard, ergab folgende Resultate:

Angewandte Substanz g	Gebraucht an Silberlösung ccm	Gefundener Jodgehalt %
0,1838	7,35	43,90
0,1741	6,00	43,72
0,2205	7,80	44,91
0,2333	8,40	45,67
0,1871	6,60	44,74

Berechnet für 1 Mol. N-Äther auf 1 Mol. JH = 48,28 % J.

Auch hier konnte man die Beobachtung machen, daß der Körper, der 43,90 % Jod enthielt, höher schmolz als der, welcher 45,67 % Jod enthielt. Der Schmelzpunkt des reinen Additionsproduktes, 1 Mol. zu 1 Mol., dürfte also vielleicht bei 78° liegen, da trotz längern Einleitens des Jodwasserstoffs 45,67 % Jod als Höchstgehalt gefunden wurde, und dieser Körper bei 78—79° schmilzt.

Darstellung der Jodadditionsprodukte des Benzaldoximstickstoffmethyläthers.

Bei den Anlagerungsprodukten, die Ebert durch Einwirkung von Jod auf die Stickstoffäther in Benzol erhielt, zeigten seine Analysenresultate der Jodbestimmung nach Carius und der Jodbestimmung durch Titrieren mittelst Thiosulfat große Differenzen. Es mußte daher Jod auch auf andere Weise gebunden sein als durch einfache Addition. Wenn man einen Jodkörper, der in Äther gelöst ist, mit festem Thiosulfat und etwas Wasser schüttelt, so verschwindet die Färbung des freien Jods, das sich mit dem Thiosulfat umgesetzt hat. Die vorher neutral reagierende Lösung zeigt jetzt saure Reaktion. Man kommt daher zu dem Schlusse, daß bei der Einwirkung des Jods auf die Stickstoffäther, neben dem Jod als solchem, Jod als Jodwasserstoff addiert wird. Die Annahme wurde

bestätigt, indem bei Versuchen der Anlagerung von Jod an den Benzaldoximstickstoffmethyläther derselbe Körper erhalten wurde, wie bei der Anlagerung von Jod an den jodwasserstoffsauren Stickstoffäther, und zwar nur an den hochschmelzenden, was sich auch durch die Analysenresultate erklärt. Auch wurde die Reaktion, das Auskristallisieren des Jodkörpers aus der Benzollösung beschleunigt, wenn man einen Tropfen Jodwasserstoffsäure hinzu gab. Die Einwirkung des Jods in Benzollösung auf den Stickstoffäther ergab nun, je nachdem mehr oder weniger Jod angewandt wurde, einen größeren oder kleineren Prozentgehalt an Jod in dem Additionsprodukt. War die Lösung stark jodhaltig, so kristallisierte ein dunkelvioletter Körper aus, der bei 92° schmolz, bei geringen Mengen Jod war er bedeutend heller gefärbt, und sein Schmelzpunkt war 118°. Die Analysen dieser Produkte ergaben, daß bei dem Körper von 118° auf zwei Mol. Stickstoffäther drei Atome Jod kamen und bei dem Körper von 92° auf zwei Mol. Stickstoffäther vier Atome Jod, und zwar ist je ein Jodatom in diesen Körpern als Jodwasserstoff vorhanden. Kristallisiert man einen Jodkörper um, so verringert sich der Prozentgehalt an Jod, und man erhält schließlich den Jodkörper, der die geringste Menge Jod enthält. So gelangt man z. B. bei dem Jodkörper des Benzaldoximstickstoffmethyläthers durch Umkristallisieren von dem 92°-Körper zu dem Jodkörper der bei 118° schmilzt.

Zur Herstellung des Jodkörpers wurden Stickstoffäther und Jod in Benzol zusammengegeben. Läßt man die Lösung einige Zeit stehen, so kristallisiert der Jodkörper allmählich aus. Licht und das Arbeiten mit möglichst konzentrierter Lösung oder ein Tropfen Jodwasserstoffsäure beschleunigen die Reaktion. Der erhaltene Jodkörper wird abfiltriert, mit Äther und Benzol gewaschen, um freies Jod zu entfernen, und auf einem Tonteller getrocknet. Er schmilzt je nach den angewandten Mengenverhältnissen bei 118° oder 92°. In Alkohol und in Chloroform ist er leicht löslich, in Äther und Benzol schwer und in Ligroin und Schwefelkohlenstoff fast unlöslich.

Die Farbe wechselt je nach dem Jodgehalt von schwarzviolett bis rotviolett. Aus Äthyljodid und Äthylenbromid kann der Jodkörper umkristallisiert werden, jedoch gibt jede Kristallisation ein anders zusammengesetztes Produkt. Es war daher nicht möglich, einen Körper von theoretisch berechnetem, bestimmtem Prozentgehalt zu bekommen, sondern man erhielt beim Umkristallisieren immer nur Annäherungswerte an die vorhin genannten Verhältniszahlen. Von einem Körper, der bei 116—117° schmolz, wurden folgende Resultate bei der Jodbestimmung nach Carius erzielt:

0,1403 g 0,2489 g 0,1498 g Jodkörper ergaben
0,1616 g 0,2814 g 0,1720 g AgJ, enthielten also
62,23% 61,08% 62,04% Jod.

Von demselben Produkt wurde eine Jodbestimmung durch Titrieren mit Thiosulfat gemacht.

Der Jodkörper wurde in Benzollösung mit einer bestimmten Anzahl ccm einer Thiosulfatlösung geschüttelt, bis die braungefärbte Lösung farblos geworden war. Ohne von dem Benzol, wie Ebert getan, zu trennen, wurde der Überschuß an Thiosulfat mit Jodlösung zurücktitriert.

Zu	0,19750 g	0,14165 g	0,2949 g Jodkörper
wurden zugesetzt			
Thiosulfatlösung	10 ccm	10 ccm	12 ccm
zurücktitriert mit Jodlösung			
	3,52 ccm	5,5 ccm	2,5 ccm
also waren verbraucht an Thiosulfat			
	6,48 ccm	4,5 ccm	9,5 ccm.
Gefundener Jodgehalt			
	41,63%	40,30%	40,86%.

Sämtliche Maßlösungen waren $^1/_{10}$ Normal.

Von einem andern Jodkörper, der bei etwa 116° schmolz, wurde nun die Jodbestimmung nach Volhard ausgeführt.

Das Additionsprodukt wurde in wenig absolutem Alkohol gelöst und zur Reduktion des Jodes schwefelige Säure zu-

gesetzt bis die braune Lösung entfärbt war. Die überschüssige schwefelige Säure wurde durch Zusatz von verdünnter Salpetersäure unter Erwärmen auf dem Wasserbade zerstört. Nach Zusatz von Wasser wurde ein Überschuß von Silbernitratlösung zugegeben, das Jodsilber fiel beim Umschütteln nach wenigen Minuten aus, worauf die überschüssige Silbernitratlösung, nach Zusatz des Indikators, mit Rhodanammoniumlösung zurücktitriert wurde.

Zu	0,2021 g	0,1547 g Jodkörper
wurden	11 ccm	7,4 ccm $AgNO_3$ zugesetzt,
zurücktitriert wurden	1,6 ccm	0,15 ccm NH_4CNS, daher
waren gebraucht	9,4 ccm	7,25 ccm $AgNO_3$ was
entsprach	53,48 %	54,12 % J.

Die Differenzen bei diesen drei Bestimmungsmethoden lassen sich damit erklären, daß bei dem Titrieren mit Thiosulfat das Jodatom, das als Jodwasserstoff in dem Jodkörper vorhanden ist, nicht mit bestimmt wird, also weniger Jod gefunden werden mußte wie bei den beiden andern Methoden. Die Differenz in den Resultaten der andern beiden ist auf die Verwendung nicht derselben Kristallisation zurückzuführen, da, wie schon angegeben, der Jodgehalt sich bei jedem Umkristallisieren ändert.

Um nun eine quantitative Bestimmung des Jods neben dem Jodwasserstoff zu erhalten, wurde der Jodkörper in einem Schütteltrichter mit Chloroform und Wasser geschüttelt. Sämtliches Jod wurde von dem Chloroform aufgenommen, während der ganze Jodwasserstoff von dem Wasser absorbiert wurde. Zum Beweise, daß das Chloroform keinen Jodwasserstoff aufnimmt, reduzierte ich eine wässerige Jodlösung durch Schwefelwasserstoff. Der überschüssige Schwefelwasserstoff wurde durch Einleiten von Kohlensäure entfernt und 10 ccm der Lösung nach Volhard titriert. Ein anderer Teil des jodwasserstoffhaltigen Wassers wurde mit Chloroform geschüttelt, davon getrennt und auch von dieser wässerigen Lösung 10 ccm nach Volhard titriert.

Zu	10 ccm	10 ccm	Lösung
wurden	3,2 ccm	3,5 ccm	$AgNO_3$ zugesetzt,
zurücktitriert wurden	0,6 ccm	0,9 ccm	NH_4CNS, daher
waren gebraucht	2,6 ccm	2,6 ccm	$AgNO_3$.

Da nun für beide Lösungen gleich viel Silbernitratlösung verbraucht wurde, ist der Nachweis erbracht, daß das Chloroform keinen Jodwasserstoff absorbiert.

Jod- und Jodwasserstoffbestimmung durch Ausschütteln mit Chloroform und Wasser.

Der in den Scheidetrichter abgewogene Jodkörper wird in Chloroform gelöst, und nachdem man Wasser zugesetzt hat, längere Zeit gut durchgeschüttelt. Die tiefdunkel gefärbte Jodlösung in Chloroform wird vorsichtig von dem Wasser getrennt, und die wässerige Lösung, die auch durch Jod schwach gefärbt ist, mit frischem Chloroform wieder geschüttelt. Das Chloroform, welches schon bedeutend heller gefärbt ist, wird abgetrennt, und nochmals die Lösung mit neuem Chloroform geschüttelt. Dieses Erneuern des Chloroforms wird fortgesetzt, bis beide Flüssigkeiten vollständig farblos sind, also kein freies Jod mehr vorhanden ist. Das Jod im Chloroform wird nach Zusatz von absolutem Alkohol mit einer bestimmten Menge Thiosulfatlösung geschüttelt, und das überschüssige Thiosulfat mit Jodlösung zurücktitriert. Die Bestimmung des Jodwasserstoffs, der im Wasser enthalten ist, wird nach Volhard ausgeführt. Es wurden nun von einer Kristallisation des Jodkörpers folgende vier Bestimmungen gemacht.

Die erste Bestimmung geschah nach Volhard, sämtliches Jod wurde nach der Reduktion mit schwefliger Säure als Jodwasserstoff bestimmt.

Zu	0,2415 g	Jodkörper
wurden	15 ccm	$AgNO_3$ zugesetzt,
zurücktitriert wurden	4,1 ccm	$(NH_4)CNS$, es war
daher verbraucht	10,9 ccm	$AgNO_3$, was
einem Jodgehalt von	57,24 %	entsprach.

Eine zweite abgewogene Menge wurde in Benzol gelöst, mit Thiosulfatlösung geschüttelt, und mit Jodlösung der Überschuß an Thiosulfatlösung zurücktitriert.

Zu	0,2050 g	Jodkörper
wurden	10,10 ccm	Thiosulfat zugesetzt,
zurücktitriert wurden	4,05 ccm	Jodlösung; es war
daher verbraucht	6,05 ccm	Thiosulfat, was
einem Jodgehalt von	37,44 %	entsprach.

Zwei Analysen erhielt man durch das oben beschriebene Verfahren der Ausschüttelung mit Wasser und Chloroform.

Angewandte Substanz	0,1760 g	0,2570 g,
Verbraucht an Thiosulfat	5,3 ccm	7,65 ccm,
Jodgehalt als Jod	38,20 %	37,76 %,
Verbraucht an $AgNO_3$	2,7 ccm	3,6 ccm,
Jodgehalt als Jodwasserstoff	17,66 %	18,19 %,
Der Gesamtjodgehalt daher	55,86 %	55,95 %.

Der Schmelzpunkt dieser derartig analysierten Substanz lag bei 118°. Berechnet man den Prozentgehalt des Jods in dem Körper, der aus 2 Mol. Stickstoffäther und 3 Atomen Jod, von denen 1 Atom als Jodwasserstoff, zusammengesetzt ist, so erhält man folgende Zahlen:

19,50 % Jod als Jodwasserstoff,
39,00 % Jod,

58,50 % Jodgehalt,

Prozentzahlen, denen die gefundenen Werte annähernd gleichkommen.

Wurde nun bei der Darstellung des Jodkörpers mehr Jod angewandt, so entstand der Körper, der bei 92° schmilzt, sonst aber dieselben Eigenschaften zeigt wie der Körper von 118°. Seine Jodbestimmung wurde durch Ausschütteln mit Chloroform und Wasser vorgenommen.

Angewandte Substanz	0,2553 g,
Verbraucht an Thiosulfat	9,2 ccm,
Jodgehalt als Jod	45,71 %,
Verbraucht an $AgNO_3$	3,3 ccm,
Jodgehalt als Jodwasserstoff	16,39 %,
Der Gesamtjodgehalt daher	62,10 %.

Berechnet für zwei Mol. Stickstoffäther, vier Atome Jod, von denen ein Atom in Form von Jodwasserstoff vorhanden ist.

16,32 % Jod als Jodwasserstoff,
48,96 % Jod,

65,28 % Jodgehalt.

Die Analyse stimmt ungefähr mit diesen theoretischen Werten überein. Es ist nun hierbei zu beachten, daß der Jodkörper nicht rein dargestellt werden konnte, sondern es ändert sich, wie schon erwähnt, der Prozentgehalt beim Umkristallisieren. Es wurde deshalb, um dies festzustellen, von einem Jodkörper nach jedesmaligem Umkristallisieren eine Analyse gemacht. Der Prozentsatz an Jod im ganzen fiel der Theorie entsprechend von vier Atome Jod auf drei Atome Jod, von denen ein Atom Jod als Jodwasserstoff vorhanden war. Der Gehalt an Jod als solchem mußte daher abnehmen, während der des Jods, das als Jodwasserstoff zugegen war, steigen mußte. Die Analysenresultate ergaben nun die Richtigkeit der Vermutung. Zum Umkristallisieren wurde Äthyljodid benutzt.

Schmelzpunkt	91°	91—92°	93°	118°
Angewandte Substanz	0,2261 g	0,1333 g	0,2026 g	0,1616 g
Verbraucht an Thiosulfat	9,65 ccm	5,3 ccm	7,03 ccm	4,75 ccm
Jodgehalt an Jod	54,14 %	50,44 %	47,06 %	37,29 %
Verbraucht an $AgNO_3$	2,32 ccm	1,54 ccm	2,6 ccm	2,23 ccm
Jodgehalt als Jodwasserstoff	13,02 %	14,66 %	16,28 %	17,51 %
Der Gesamtjodgehalt	67,16 %	65,10 %	63,34 %	54,80 %.

Der Jodkörper, der hier analysiert wurde, war durch Anlagerung von Jod in Benzollösung an jodwasserstoffsauren Stickstoffäther erhalten worden. Der Schmelzpunkt, der erst

unscharf bei 91° lag, wurde, je näher das Verhältnis zwei Mol. Stickstoffäther zu vier Atome Jod erreicht wurde, genauer, um, wenn die Grenze überschritten, wieder unscharf, aber diesmal höher zu werden. Der Schmelzpunkt des Jodkörpers, der den Verhältnissen 2:4 entspricht, dürfte wohl bei 91—92° liegen. Auch hier konnte man also wie bei den jodwasserstoffsauren Stickstoffäthern die Beobachtung machen, daß die Schmelzpunkte der Mischung der beiden Additionsprodukte entsprechend steigen oder fallen, je nachdem sich der Prozentgehalt an Jod der einen oder der andern Verbindung zuneigt. Diese Additionsprodukte scheinen aber auch die Grenzen vorzustellen, denn es konnte selbst bei Anwendung von sehr viel Jod auf wenig Stickstoffäther nur der 92°-Jodkörper erhalten werden, und im Gegensatz hierzu bei Anwendung von sehr wenig Jod auf viel Stickstoffäther der 118°-Jodkörper, indem hierbei der überschüssige Stickstoffäther unverändert auskristallisierte.

Man konnte nun noch annehmen, daß das Jod auf eine dritte Art gebunden würde, nämlich durch Substitution, durch Ersatz eines Wasserstoffatoms in dem Stickstoffäther. Es wurde daher, um vorerst nur qualitativ zu prüfen, der Jodkörper mit Chloroform und Wasser ausgeschüttelt, genau wie beschrieben, und jede der beiden Flüssigkeiten eingedampft. Der Rückstand der wässerigen Lösung, welcher den Jodwasserstoff enthielt, wurde mit Natriumbicarbonat verrieben. Unter Kohlensäureentwicklung ging die Masse in einen wässerigen Brei über, der dann mit Äther und Alkohol ausgezogen wurde. Nach dem Abfiltrieren und Verdunsten des Lösungsmittels blieb ein weißer Körper zurück, der bei etwa 70° schmolz. An der Luft liegen gelassen, zerlief er zu einem farblosen Öl, gab mit Silbernitrat einen gelben Niederschlag und reduzierte Fehlingsche Lösung. Man hatte nun wahrscheinlich den Jodnatriumkörper des Benzaldoximstickstoffmethyläthers vor sich. Dieser wurde daher aus dem Stickstoffäther, Jodmethyl und Natriummethylat in methylalkoholischer Lösung dargestellt. Beim Verdunsten der Flüssigkeit blieb der gewünschte Körper

zurück, der bei 69—72° schmolz. Er zeigte sämtliche oben angeführten Reaktionen; wurden nun die beiden Körper zusammengeschmolzen, so erhielt man keine Erniedrigung des Schmelzpunktes, die Körper waren also identisch.

Der Rückstand der Chloroformlösung, der größtenteils aus Jod bestand, wurde mit Thiosulfatlösung aufgenommen und wieder eingedampft, jedoch nicht bis zur Trockenheit. Die konzentriert wässerige Lösung wurde mit Äther ausgeschüttelt, der Äther getrennt und verdunsten lassen. Die hierbei zurückbleibende Kristallmasse konnte als unveränderter Stickstoffäther identifiziert werden. Der Schmelzpunkt des erhaltenen Körpers lag bei etwa 82°. Durch Zusammenschmelzen mit reinem Stickstoffäther wurde keine Erniedrigung erzielt, das Produkt reduzierte auch Fehlingsche Lösung. Man hatte also aus beiden Lösungen, sowohl der in Wasser, wie der in Chloroform unveränderten Stickstoffäther zurückerhalten, weshalb eine Jodsubstitution nicht wahrscheinlich erscheint.

Nach dieserVoruntersuchung nahm ich auch eine quantitative Bestimmung des Benzaldoximstickstoffmethyläthers, der in dem Jodkörper enthalten ist, vor. Eine abgewogene Menge des Additionsproduktes wurde in einem Rundkolben mit wenig Wasser übergossen und so lange schwefelige Säure eingeleitet, bis sich der Körper vollständig entfärbt hatte und in Lösung gegangen war. Die überschüssige schwefelige Säure wurde durch Einleiten von Kohlensäure entfernt. Der Stickstoffäther konnte dann durch Zusatz von wenig verdünnter Salzsäure und darauffolgender Wasserdampfdestillation quantitativ aufgespalten werden. Der mit dem Wasserdampf übergehende Benzaldehyd wurde in einer Lösung von essigsaurem Phenylhydrazin aufgefangen und schied sich als Benzaldehydphenylhydrazon ab. Den Niederschlag ließ man 24 Stunden in der Kälte stehen und filtrierte ihn auf einen bei 100° getrockneten und dann gewogenen Gooch-Tiegel. Es wurde mit verdünnter Essigsäure nachgewaschen, der Tiegel wieder bei 100° getrocknet und gewogen. Aus dem Phenylhydrazon ließ sich die Menge des in dem Jodkörper enthaltenen Benzaldehyds berechnen.

Der Rückstand der Wasserdampfdestillation wurde alkalisch gemacht und mit Fehlingscher Lösung versetzt. Nach $^1/_2$ stündigem Erwärmen auf dem Wasserbade hatte sich die dem Methylhydroxylamin entsprechende Menge Kupferoxydul gebildet.[1]) Den Niederschlag filtrierte man am besten auf einen Gooch-Tiegel, wusch mit Glaubersalzlösung nach und löste ihn in heißer konzentrierter Salpetersäure unter Zusatz von Natriumnitritlösung. Das Kupfer wurde sodann in bekannter Weise mit Natronlauge gefällt und als Kupferoxyd bestimmt. Bei der Berechnung entsprechen nun zwei Mol. Kupferoxyd einem Mol. Methylhydroxylamin.

Von dem 92°-Jodkörper wurde die Analyse auf diese Art ausgeführt, während von dem 118°-Körper nur eine Benzaldehydbestimmung gemacht wurde. Auch stellte ich von jedem der beiden Produkte den Jod und Jodwasserstoffgehalt, durch Ausschütteln mit Chloroform und Wasser und Titrieren der beiden Lösungen nach den beschriebenen Methoden, fest.

Analyse des 92°-Jodkörpers.

Angewandte Substanz	0,6059 g.
Erhaltenes Phenylhydrazon	0,2742 g.
Erhaltenes Kupferoxyd	0,2279 g.
Gehalt an Benzaldehyd, gefunden	24,48 %.
Gehalt an Methylhydroxylamin, gefunden	11,19 %.
Berechnet für Benzaldehyd	27,21 %.
Berechnet für Methylhydroxylamin	12,06 %.

Analyse des 118°-Jodkörpers.

Angewandte Substanz	0,5366 g.
Erhaltenes Phenylhydrazon	0,3170 g.
Gehalt an Benzaldehyd, gefunden	30,41 %.
Berechnet für Benzaldehyd	32,52 %.

[1]) Kirpal, B. **25**, 1715 (1892).

Jod- und Jodwasserstoffbestimmung.

	92° Jodkörper	118°
Angewandte Substanz	0,3280 g	0,21590 g.
Verbraucht an Thiosulfat	12,6 ccm	6,37 ccm.
Jodgehalt als Jod	48,73 %	37,42 %.
Verbraucht an $AgNO_3$	4,15 ccm	3,4 ccm.
Jodgehalt als Jodwasserstoff	16,05 %	19,97 %.
Gefundener Gesamtjodgehalt	64,78 %	57,39 %.
Berechneter Gesamtjodgehalt	65,28 %	58,50 %.
Berechnet für Jod	48,96 %	39,00 %.
Berechnet für Jod als Jodwasserstoff	16,32 %	19,50 %.

Zusammenfassung.

Die Resultate der vorliegenden Arbeit sind folgende:

1. Die Einwirkung von Hydroxylamin-Chlorhydrat auf Aldehyde führte in einigen Fällen zu den β-Aldoxim-Chlorhydraten.

2. Die Chlorhydrate von Methyl- und Phenylhydroxylamin gaben mit einigen Aldehyden direkt die betreffenden N-Alkylaldoxim-Chlorhydrate.

3. Die Darstellung eines zweiten Salicylaldoxims bezüglich Acetophenonoxims gelang auf analoge Weise nicht.

4. β-Methylhydroxylamin reagiert mit Phenylcyanat unter Bildung eines Methyloxyharnstoffs. Einwirkung von Benzoylchlorid führte zu Dibenzoylmethylhydroxylamin.

5. Bei der Einwirkung von Jod auf N-Methylbenzaldoxim findet die Anlagerung von 1 Mol. JH und 2 oder 3 Atomen Jod auf 2 Mol. N-Äther statt.

6. An 2 Mol. N-Äther lagern sich 1 oder 2 Mol. Jodwasserstoff an.

Lebenslauf.

Ich, Hans Netscher, katholischer Konfession, wurde am 26. September 1879 zu Mannheim geboren. Meine Vorbildung erhielt ich auf dem Königl. Realgymnasium zu Wiesbaden, das ich im Frühjahr 1899 mit dem Zeugnis der Reife verließ. Ich wandte mich dem Studium der Naturwissenschaften, speziell der Chemie zu und zwar nacheinander in München, Berlin und in Leipzig, wo ich mein Studium beendete. In München bestand ich bei Herrn Geheimrat von Baeyer das Verbandsexamen.